

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-285118
 (43)Date of publication of application : 14.10.2004

(51)Int.Cl.

 C08G 85/00
 C08J 5/20
 C25B 13/08
 H01B 1/06
 // H01M 8/02
 H01M 8/10
 C08L 87/00

(21)Application number : 2003-076194

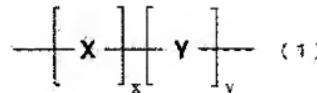
(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD
 JSR CORP

(22)Date of filing : 19.03.2003

(72)Inventor : KANEOKA NOBUYUKI
 IGUCHI MASARU
 MITSUDA NAOKI
 SOMA HIROSHI
 OTSUKI TOSHIKATA**(54) POLYELECTROLYTE AND PROTON-CONDUCTIVE FILM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sulfonic group-containing polymer improved in resistance to hot water and resistance to radicals (durability), a solid polyelectrolyte comprising the polymer, and a proton-conductive film comprising the electrolyte.

SOLUTION: The polyelectrolyte comprises a sulfonated product of a polymer represented by general formula (1) [wherein X and Y are bonded in a random, alternate or block manner; and x and y are each a number of at least 2].



*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 - 2.**** shows the word which can not be translated.
 - 3.In the drawings, any words are not translated.

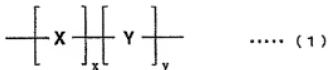
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

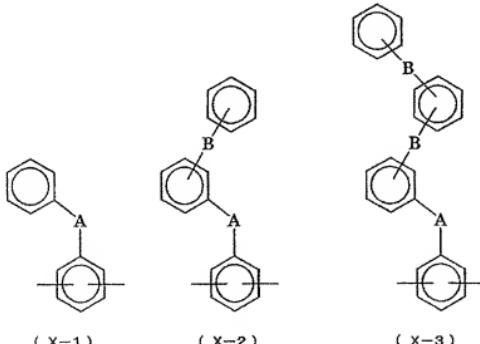
A polymer electrolyte which consists of a sulfonation thing of a polymer expressed with a following general formula (1).

[Formula 1]



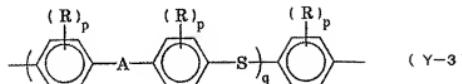
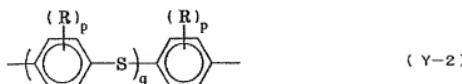
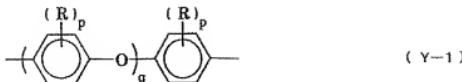
[X are at least one structure chosen from a following formula (X-1), (X-2), and (X-3) among a formula, Y is at least one structure chosen from a following formula (Y-1), (Y-2), and (Y-3), X and Y are combined with randomness, alternation, or block like shape, and x and y show two or more numbers, respectively.]

[Formula 2]



[A is an electronic suction nature group among a formula, and B is an electron releasing group.]
[Formula 3]

[Formula 3]

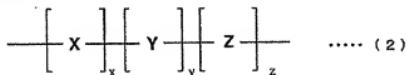


[A is an electronic suction nature group among a formula, R is a hydrogen atom or a hydrocarbon group, p is an integer of 0~4, and q is 0~1000.]

[Claim 2]

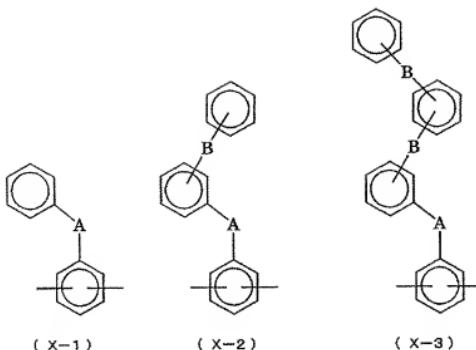
A polymer electrolyte which consists of a sulfonation thing of a polymer expressed with a following general formula (2).

[Formula 4]

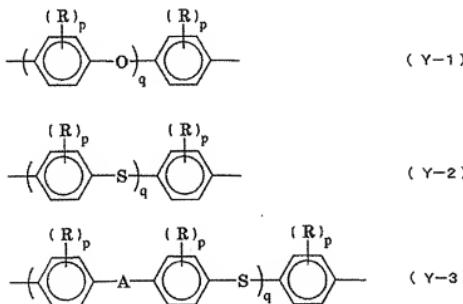


[X are at least one structure chosen from a following formula (X-1), (X-2), and (X-3) among a formula, Y is at least one structure chosen from a following formula (Y-1), (Y-2), and (Y-3), Z is at least one structure chosen from a following formula (Z-1) and (Z-2), X, Y, and Z are combined with randomness, alternation, or block like shape, and x, y, and z show two or more numbers, respectively.]

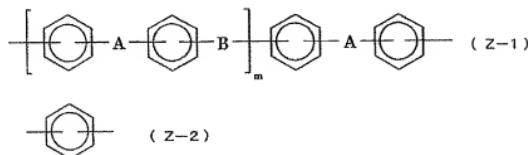
[Formula 5]



[A is an electronic suction nature group among a formula, and B is an electron releasing group.]
[Formula 6]



[A is an electronic suction nature group among a formula, R is a hydrogen atom or a hydrocarbon group, p is an integer of 0~4, and q is 0~1000.]
[Formula 7]



[A is an electronic suction nature group among a formula, B is an electron releasing group, and m

85

is the number of 0–200.]

[Claim 3]

In claim 1 or 2,

A polymer electrolyte which carries out 0.5–3.0 meq/g content of the sulfonic group.

[Claim 4]

Proton conducting membrane which consists of the polymer electrolyte according to any one of claims 1 to 3.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the proton conducting membrane which consists of a solid polymer electrolyte which consists of a polymer which has the sulfonic group excellent in the oxidation resistance used for a fuel cell, the electrolysis of water, electrolysis of salt, a humidity sensor, a gas sensor, etc., hot water resistance, etc., and this electrolyte.

[0002]**[Description of the Prior Art]**

A solid polymer electrolyte is a solid polymer material which has electrolyte groups, such as a sulfonic group and a carboxylic acid group, in a polymers chain. Since it combines with specific ion firmly or has the character which penetrates a positive ion or negative ion selectively, it is used as polymer electrolyte membrane in a polyelectrolyte type fuel cell or a water electrolysis cell.

[0003]

A polyelectrolyte type fuel cell provides the electrode of a couple in both sides of the solid polyelectrolyte membrane of proton conductivity, supplies it to one electrode (fuel electrode) by making pure water matter or modified water matter gas into fuel gas, supplies oxygen gas or air to a different electrode (air pole) as an oxidizer, and acquires electromotive force. By electrolyzing water using solid polyelectrolyte membrane, the backward reaction of a fuel cell reaction occurs and water electrolysis manufactures hydrogen and oxygen.

[0004]

However, in a actual fuel cell and water electrolysis, a side reaction other than these main reactions occurs. That typical thing is generation of hydrogen peroxide (H_2O_2), and the radical species resulting from this hydrogen peroxide have become the cause of degrading solid polyelectrolyte membrane.

[0005]

As solid polyelectrolyte membrane, NAFION (a registered trademark, the Du Pont make), ASHIPU REXX (a registered trademark, the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make), and the perfluoro sulfonic acid system film marketed with the trade name of FUREMION (a registered trademark, the Asahi Glass Co., Ltd. make) have been conventionally used from a point of the chemical stability.

[0006]

However, since these perfluoro sulfonic acid system electrolyte membrane is difficult to manufacture and it has the problem of being very expensive, it is restricted to the application to a particular application, and has been a serious obstacle on application on noncommercial ways, such as an object for cars, and a family-size fuel cell. Since it has a lot of fluorine atoms in intramolecular, the big problem environmental also about the discarding treatment after use is held.

[0007]

87

Then, a polyether ether ketone, polyether sulphone, and the polymer that sulfonated the main chain aromatic ring of the polyphenylene sulfide are proposed [rather than] as cheap solid polyelectrolyte membrane excluding the fluorine atom. However, the polymer by which these main chain aromatic ring was sulfonated had large absorptivity, and it was inferior to hot water resistance, and had the problem of being inferior to the Fenton tolerance (radical tolerance) made into the measure of power generation endurance.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The purpose of this invention is to provide the proton conducting membrane which consists of a solid polymer electrolyte which solved the problem of the aromatic hydrocarbon system electrolyte membrane examined conventionally, in which hot water resistance and radical tolerance (endurance) were improved, and which consists of a polymer which has a sulfonic group, and this electrolyte.

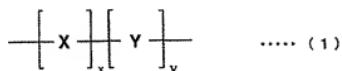
[0009]

[Means for Solving the Problem]

This invention provides a polymer electrolyte which consists of a sulfonation thing of a polymer expressed with a following general formula (1) in the first place.

[0010]

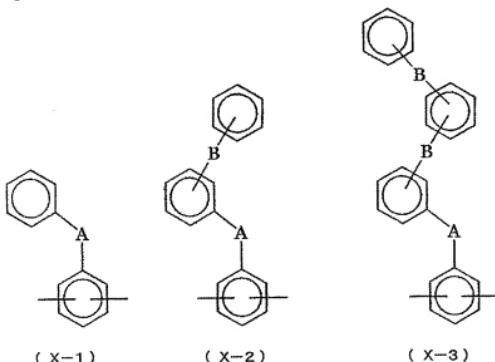
[Formula 8]



[X are at least one structure chosen from a following formula (X-1), (X-2), and (X-3) among a formula, Y is at least one structure chosen from a following formula (Y-1), (Y-2), and (Y-3), X and Y are combined with randomness, alternation, or block like shape, and x and y show two or more numbers, respectively.]

[0011]

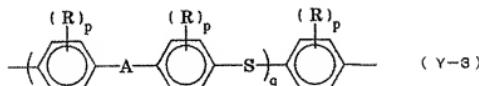
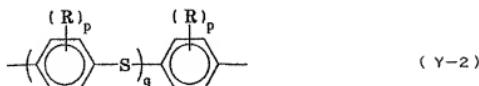
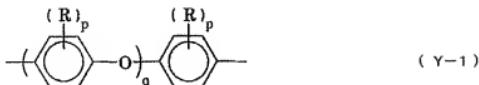
[Formula 9]



[A is an electronic suction nature group among a formula, and B is an electron releasing group.]

88

[0012]
[Formula 10]

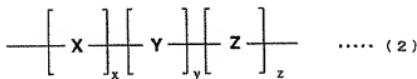


[A is an electronic suction nature group among a formula, R is a hydrogen atom or a hydrocarbon group, p is an integer of 0-4, and q is 0-1000.]

This invention provides the polymer electrolyte which consists of a sulfonation thing of the polymer expressed [second] with a following general formula (2).

polymers

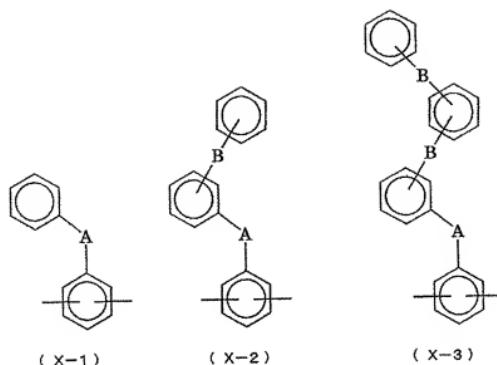
[Formula 11]



[X is at least one structure chosen from a following formula (X-1), (X-2), and (X-3) among a formula, Y is at least one structure chosen from a following formula (Y-1), (Y-2), and (Y-3), Z is at least one structure chosen from a following formula (Z-1) and (Z-2), X, Y, and Z are combined with randomness, alternation, or block like shape, and x, y, and z show two or more numbers, respectively.]

〔0014〕

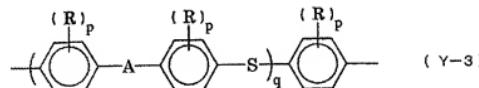
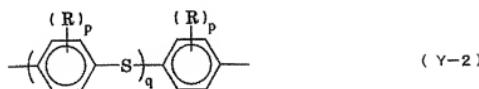
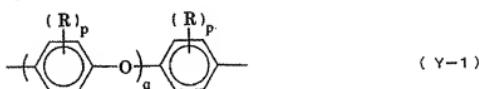
[Formula 12]



[A is an electronic suction nature group among a formula, and B is an electron releasing group.]

[0015]

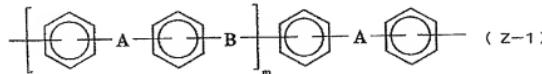
[Formula 13]



[A is an electronic suction nature group among a formula, R is a hydrogen atom or a hydrocarbon group, p is an integer of 0~4, and q is 0~1000.]

[0016]

[Formula 14]



90

[A is an electronic suction nature group among a formula, B is an electron releasing group, and m is the number of 0~200.]

Here, the polymer electrolyte of this invention can carry out 0.5~3.0 meq/g content of the sulfonic group.

[0017]

This invention provides the proton conducting membrane set to the third from said polymer electrolyte.

[0018]

[Embodiment of the Invention]

[Polymer]

First, the polymer which constitutes the polymer electrolyte of this invention is explained.

[0019]

The polymer electrolyte of this invention consists of a sulfonation thing of the polymer expressed with said general formula (1). In said general formula (1), X is at least one structure chosen from said formula (X-1), (X-2), and (X-3), and Y is at least one structure chosen from a following formula (Y-1), (Y-2), and (Y-3).

[0020]

The polymer electrolyte of this invention consists of a sulfonation thing of the polymer expressed with said general formula (2). It is at least one structure where X is chosen from said formula (X-1), (X-2), and (X-3) in said general formula (2), Y is at least one structure chosen from a following formula (Y-1), (Y-2), and (Y-3), and Z is at least one structure chosen from said formula (Z-1) and (Z-2).

[0021]

In said general formula (1) and (2), X, Y, and Z are combined with randomness, alternation, or block like shape, and x, y, and z show two or more numbers, respectively.

[0022]

In (X-1) of the above-mentioned general formula (1) and a general formula (2), (X-2), (X-3), (Y-3), and (Z-1) of the above-mentioned general formula (2), As an electronic suction nature group of A, $-CO-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-CONH-$, $-COO-$, $-(CF_2)_p-$ (here, p is an integer of 1~10), $-C(CF_3)_2-$, etc. are mentioned.

[0023]

In (X-1) of the above-mentioned general formula (1) and a general formula (2), (X-2), (X-3), and (Z-1) of the above-mentioned general formula (2), $-(CH_2)_p-$, $-C(CH_3)_2-$, $-O-$, $-S-$, etc. are mentioned as an electron releasing group of B.

[0024]

In a general formula (1) and (Y-1) of (2), (Y-2), and (Y-3), as a hydrocarbon group of R, Alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, and a hexyl group, the alkenny group of the carbon numbers 1~6, or an alkynyl group is mentioned, p is an integer of 0~4, and q is 0~1000. Here, the hydrocarbon group shown by R may be fluorinated, for example, may be perfluoroalkyl groups, such as a trifluoromethyl group and a pentafluoro methyl group.

[0025]

In (Z-1) of a general formula (2), m is the number of 0~200.

[0026]

As for an electronic suction nature group, in like m of a phenyl group, in like 0.06 or more and p, in this invention, the Hammett (Hammett) substituent constant says the basis used as 0.01 or more values.

[0027]

The polystyrene equivalent weight average molecular weights of the polymer expressed with said general formula (1) or (2) are usually 10,000~1 million.

[0028]

The polymer electrolyte of this invention is obtained using a sulfonating agent by sulfonating the

polymer expressed with said general formula (1) and (2). A sulfonating agent and the method of sulfonation are mentioned later.

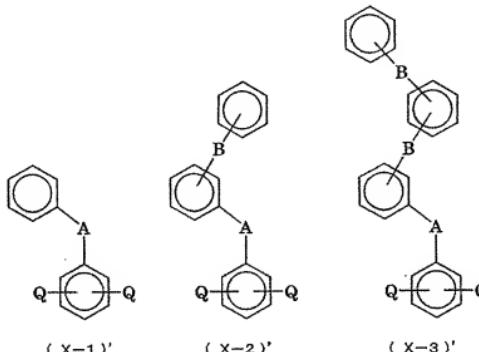
[0029]

[A manufacturing method of a polymer]

The polymer expressed with a general formula (1) Following general formula (X-1)' and at least one monomer (henceforth "the monomer X") chosen from '(X-2) and (X-3)', It is obtained by polymerizing following general formula (Y-1)' and at least one monomer (henceforth "the monomer Y") chosen from '(Y-2) and (Y-3)'.

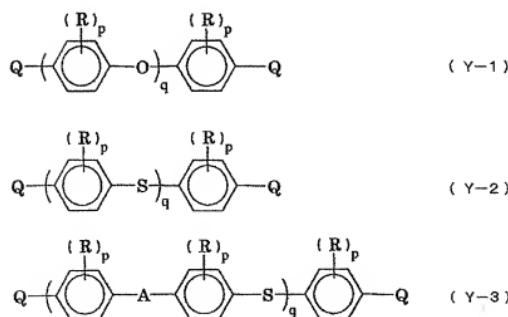
[0030]

[Formula 15]



[0031]

[Formula 16]



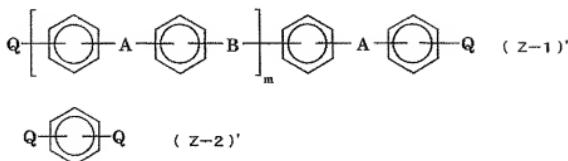
The polymer expressed with a general formula (2) is obtained by polymerizing the monomer X and at least one monomer (henceforth "the monomer Z") chosen from the monomer Y, '(Z-1),

92

and (Z-2)'.

[0032]

[Formula 17]



In each above-mentioned general formula (X-1)' – (Z-2)', Q shows the basis expressed with the halogen atom or $-\text{OSO}_2\text{D}$ (here, D shows an alkyl group, a fluorine substituted alkyl group, or an aryl group.) except a fluorine atom.

[0033]

Here, a methyl group, an ethyl group, etc. are mentioned as an alkyl group which D shows, a trifluoromethyl group etc. are mentioned as a fluorine substituted alkyl group, and a phenyl group, p -tolyl group, etc. are mentioned as an aryl group.

[0034]

In above-mentioned formula (X-1)' – (X-3)' and (Z-1)', A and B are as the definition in – (X-1) (X-3) and (Z-1). In '(Y-1)' – (Y-3)', A and R are as the definition in – (Y-1) (Y-3).

[0035]

. The polymer expressed with the polymer and general formula (2) which are expressed with a general formula (1) makes the above-mentioned monomer react under existence of a catalyst. The catalyst used is a transition metal compound a catalyst system to include, and as this catalyst system, (i) The compound (henceforth a "ligand ingredient") used as transition metal salt and a ligand or the transition metal complex (copper salt is included) which the ligand configurated, and a (ii) reducing agent are used as an essential ingredient, and further, in order to gather a rate of polymerization, a "salt" may be added.

[0036]

As transition metal salt here Nickel chloride, nickel bromide, nickel iodide, Nickel compounds, such as nickel acetylacetone; cobalt compounds, such as iron compound; cobalt chlorides, such as palladium compound; ferric chloride, such as a palladium chloride, a palladium bromide, and a palladous iodide, iron bromide, and iron iodide, a cobalt bromide, and cobalt iodide, etc. are mentioned. Nickel chloride, nickel bromide, etc. are [especially among these] preferred.

[0037]

As a ligand ingredient, triphenyl phosphine, a 2,2'-bipyridine, 1,5-cyclo-octadiene, 1,3-bis (diphenylphosphino)propane, etc. are mentioned. Triphenyl phosphine and a 2,2'-bipyridine are [among these] preferred. A compound which is the above-mentioned ligand ingredient is one-sort independent, or can use two or more sorts together.

[0038]

As a transition metal complex which a ligand configurated, For example, a nickel chloride screw (triphenyl phosphine), a nickel bromide screw (triphenyl phosphine), A nickel iodide screw (triphenyl phosphine), a nickel nitrate screw (triphenyl phosphine), Nickel chloride (2,2'-bipyridine), nickel bromide (2,2'-bipyridine), Nickel iodide (2,2'-bipyridine), nickel nitrate (2,2'-bipyridine), Bis(1,5-cyclo-octadiene)nickel, tetrakis (triphenyl phosphine) nickel, tetrakis (triphenyl phosphite) nickel, tetrakis (triphenyl phosphine) palladium, etc. are mentioned. A nickel chloride screw (triphenyl phosphine) and nickel chloride (2,2'-bipyridine) are [among these] preferred.

[0039]

As a (ii) reducing agent which can be used for the above-mentioned catalyst system, iron, zinc, manganese, aluminum, magnesium, sodium, calcium, etc. are mentioned, for example. Zinc, magnesium, and manganese are [among these] preferred. By making acid, such as organic acid, contact, these reducing agents can be activated more and can be used.

[0040]

As a "salt" which can be used in the above-mentioned catalyst system, Sodium fluoride, sodium chloride, a sodium bromide, sodium iodide, Sodium compounds, such as sodium sulfate, potassium fluoride, potassium chloride, Potassium compounds, such as potassium bromide, potassium iodide, and potassium sulfate; Tetraethylammonium fluoridation. Ammonium compounds, such as a tetraethylammonium chloride, a tetraethylammonium bromide, iodination tetraethylammonium, and sulfuric acid tetraethylammonium, etc. are mentioned. A sodium bromide, sodium iodide, potassium bromide, a tetraethylammonium bromide, and iodination tetraethylammonium are [among these] preferred.

[0041]

Transition metal salt or 0.0001–10 mol of transition metal complexes of a using rate of each ingredient are usually 0.01–0.5 mol preferably to a total of 1 mol of the above-mentioned monomer. In less than 0.0001 mol, a polymerization reaction may not fully advance, and on the other hand, when it exceeds 10 mol, a molecular weight may fall.

[0042]

In a catalyst system, when using transition metal salt and a ligand ingredient, 0.1–100 mol of using rates of this ligand ingredient are usually 1–10 mol preferably to 1 mol of transition metal salt. In less than 0.1 mol, catalytic activity may become insufficient, and on the other hand, when it exceeds 100 mol, a molecular weight may fall.

[0043]

0.1–100 mol of using rates of a reducing agent are usually 1–10 mol preferably to a total of 1 mol of the above-mentioned monomer. In less than 0.1 mol, when a polymerization may not advance enough and it exceeds 100 mol, refining of a polymer obtained may become difficult.

[0044]

When using a "salt", 0.001–100 mol of the using rate is usually 0.01–1 mol preferably to a total of 1 mol of the above-mentioned monomer. When less than 0.001 mol is sometimes insufficient as for an effect of gathering a rate of polymerization and it exceeds 100 mol, refining of a polymer obtained may become difficult.

[0045]

As a polymerization solvent which can be used, a tetrahydrofuran, cyclohexanone, dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, gamma-butyrolactone, gamma-butyrolactam, etc. are mentioned, for example. A tetrahydrofuran, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, and N-methyl-2-pyrrolidone are [among these] preferred. As for these polymerization solvents, using, after fully drying is preferred.

[0046]

Concentration of the total of the above-mentioned monomer in a polymerization solvent is usually 5 to 40 % of the weight preferably one to 90% of the weight.

[0047]

0–200 ** of polymerization temperature at the time of polymerizing is usually 50–120 ** preferably. Polymerization time is usually 1 to 40 hours preferably for 0.5 to 100 hours.

[0048]

Thus, a polymer expressed with a general formula (1) is obtained by polymerizing monomer X 5–95–mol % and monomer Y 5–95–mol % (the sum total of the monomer X and the monomer Y is made into 100–mol %). A polymer (2) expressed with a general formula (2) is obtained by polymerizing monomer X 5–95–mol %, monomer Y 5–90–mol %, and monomer Z 0.1–90–mol % (the sum total of the monomer X, the monomer Y, and the monomer Z is made into 100–mol %).

[0049]

Next, a polymer which is used for proton conducting membrane of this invention and which has a sulfonic group can be obtained by introducing a sulfonic group into a polymer expressed with a polymer or a general formula (2) expressed with a general formula (1) by a conventional method

using a sulfonating agent.

[0050]

that "a sulfonic group introduces" of the polymer is ["it is sulfonated"] and carried out to a polymer in this invention. An aromatic ring of a polymer says being replaced by bases, such as -SO₃H, -(CH₂)_nSO₃H, and -(CF₂)_nSO₃H, for example.

[0051]

A polymer expressed with a polymer or a general formula (2) expressed with the above-mentioned general formula (1) as a method of introducing a sulfonic group, for example, It can sulfonate on publicly known conditions using publicly known sulfonating agents, such as a sulfuric anhydride, fuming sulfuric acid, chlorosulphonic acid, sulfuric acid, and sodium hydrogen sulfite. [Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.3, p.730 (1993); Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.3, p.736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.7, pp.2490-2492 (1993)].

[0052]

That is, a polymer expressed with a polymer or a general formula (2) expressed with the above-mentioned general formula (1) as a reaction condition of this sulfonation is made to react to the above-mentioned sulfonating agent under a non-solvent or solvent existence. As a solvent, for example Hydrocarbon solvents, such as n-hexane, a tetrahydrofuran, Halogenated hydrocarbon, such as tetrachloroethane, a dichloroethane, chloroform, a methylene chloride, etc. besides ethers solvents, such as dioxane, dimethylacetamide, dimethylformamide, and aprotic system polar solvents like dimethyl sulfoxide, etc. are mentioned. Although reaction temperature does not have restriction in particular, -50-200 ** is usually -10-100 ** preferably. Reaction time is usually 1 to 200 hours preferably for 0.5 to 1,000 hours.

[0053]

Thus, the amount of sulfonic groups in a polymer which has a sulfonic group obtained is 0.8 - 2.8 meq/g preferably 0.5 to 3.0 meq/g. In less than 0.5 meq/g, if proton conductivity does not go up but 3.0 meq/g is exceeded on the other hand, hydrophilic nature will improve, and it will be water-soluble polymer, or will not result in water solubility, but endurance will fall [**].

[0054]

The above-mentioned amount of sulfonic groups can be easily adjusted by changing a kind of each monomer, and combination.

[0055]

Structure of a polymer of having a sulfonic group of this invention, By an infrared absorption spectrum, 1,030-1,045 cm⁻¹, It can check by S=O absorption of 1,160-1,190 cm⁻¹, C-O-C absorption of 1,130-1,250 cm⁻¹, C=O absorption of 1,640-1,660 cm⁻¹, etc., and such composition ratios can be known by a neutralization titration of sulfonic acid, and ultimate analysis. The structure can be checked from a peak of a 6.8-8.0 ppm aromatic proton with a nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-NMR).

[0056]

[Polymer electrolyte]

A solid polymer electrolyte of this invention consists of a polymer (henceforth "a polymer which has a sulfonic group") which sulfonated a polymer expressed with a polymer and a general formula (2) which are expressed with the above-mentioned general formula (1). Proton conducting membrane of this invention consists of said polymer electrolyte. When preparing proton conducting membrane from a polymer which has a sulfonic group, organic acid, optimum dose of water, etc. containing inorganic acid, such as sulfuric acid and phosphoric acid, and carboxylic acid may be used together in addition to a polymer which has the above-mentioned sulfonic group.

[0057]

[Proton conducting membrane]

Proton conducting membrane of this invention can be manufactured by casting it on a base and fabricating it to film state by casting, using casting method fabricated to film state, after dissolving in a solvent and using as a solution a polymer which has a sulfonic group, for example. Here, especially if it is a base used for the usual solution casting method as the above-

mentioned base, it will not be limited, for example, bases, such as a product made from a plastic and metal, are used, and a base which consists of thermoplastics, such as a polyethylene terephthalate (PET) film, for example is used preferably.

[0058]

As a solvent which dissolves a polymer which has a sulfonic group, For example, N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, Polar solvents, such as gamma-butyrolactone, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, dimethylurea, dimethylimidazolidinone, sulfolane, a methylene chloride, chloroform, and a tetrahydrofuran (THF), are mentioned. a solvent is one-sort independent — it is — two or more sorts can be used together.

[0059]

A mixture of the above-mentioned polar solvents and alcohol can also be used as a solvent in which a polymer which has a sulfonic group is dissolved. As alcohol, methanol, ethanol, propyl alcohol, iso-propyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, etc. are mentioned, for example, and it is effective in lowering solution viscosity in a composition range where especially methanol is broad, and desirable. alcohol is one-sort independent — it is — two or more sorts can be used together.

[0060]

When using a mixture of the above-mentioned polar solvents and alcohol as a solvent, 90 to 25 % of the weight is used for polar solvents, and a mixture of 10 to 75% of the weight (however, the sum total 100 % of the weight) of a presentation is preferably used for alcohol five to 75% of the weight 95 to 25% of the weight. When quantity of alcohol is in a mentioned range, it excels in an effect of lowering solution viscosity.

[0061]

Although polymer concentration of a solution in which a polymer which has a sulfonic group was dissolved is based also on a molecular weight of a polymer which has a sulfonic group, it is usually 7 to 25 % of the weight preferably five to 40% of the weight. In less than 5 % of the weight, it is [thick-film-] hard toize, and easy to generate a pinhole. On the other hand, when it exceeds 40 % of the weight, solution viscosity is too high, and it is [film-] hard toize, and surface smoothness may be missing.

[0062]

Although solution viscosity is based also on a molecular weight of a polymer which has a sulfonic group, and polymer concentration, it is usually 3,000 – 50,000 mPa·s preferably 2,000 to 100,000 mPa·s. In less than 2,000 mPa·s, the retentivity of a solution under membrane formation may be bad, and may flow from a base. On the other hand, when 100,000 mPa·s is exceeded, viscosity may be too high, and extrusion from a die may not be able to be performed, but film-ization by the casting method may become difficult.

[0063]

After forming membranes as mentioned above, by immersing an obtained undried film in water, an organic solvent in an undried film can be replaced by water, and the amount of residual solvents of proton conducting membrane obtained can be reduced.

[0064]

After membrane formation, before an undried film is immersed in water, predrying of the undried film may be carried out. Predrying is performed by being usually 50–150 ** in temperature, and holding an undried film for 0.1 to 10 hours.

[0065]

When an undried film is immersed in water, it may be a batch method which immerses a sheet in water, and water is made to immerse a film separated from a substrate with a laminated film in the state where membranes were formed on a substrate film (for example, PET) usually obtained, and it can apply also with a continuous method to roll round.

[0066]

In the case of a batch method, since wrinkle formation of the surface of a film where a method, such as inserting a processing film in a frame, was processed is controlled, it is convenient.

[0067]

When an undried film is immersed in water, it is good to make it ten or more weight sections of

water serve as a contact ratio of 30 or more weight sections preferably to undried film 1 weight section. In order to lessen the amount of residual solvents of proton conducting membrane obtained as much as possible, it is good to maintain the biggest possible contact ratio. It is also effective in reduction of the amount of residual solvents of proton conducting membrane obtained to exchange water used for immersion, or to make it overflow, and to always maintain underwater organic solvent concentration below to fixed concentration. a field of the amount of organic solvents which remains in proton conducting membrane — internal division — in order to press down cloth small, it is effective to make underwater organic solvent concentration uniform by churning etc.

[0068]

A range of temperature of water at the time of an undried film being immersed in water is 5~80 ** preferably. Although substitution speed of an organic solvent and water becomes quick like an elevated temperature, since a coefficient of water absorption of a film also becomes large, there is concern ruined [a surface state's of proton conducting membrane obtained after desiccation]. Usually, a 10~60 ** temperature requirement is convenient from substitution speed and the ease of dealing with it.

[0069]

Although immersion time is based also on the early amount of residual solvents, or a contact ratio and treatment temperature, ranges of it are usually 10 minutes ~ 240 hours. It is the range of 30 minutes ~ 100 hours preferably.

[0070]

If it dries after an undried film is immersed in water as mentioned above, proton conducting membrane in which the amount of residual solvents was reduced will be obtained, but the amount of residual solvents of proton conducting membrane produced by doing in this way is usually 5 or less % of the weight.

[0071]

The amount of residual solvents of proton conducting membrane obtained depending on immersion conditions can be made into 1 or less % of the weight. There is a method of making temperature of water at the time of water immersing 50 or more weight sections of contact ratios of an undried film and water to undried film 1 weight section 10~60 ** as such conditions, for example, and making immersion time into 10 minutes ~ 10 hours.

[0072]

After an undried film is immersed in water as mentioned above, 30~100 ** is 50~80 ** preferably about a film. Preferably, it dries for 15 to 60 minutes, it ranks second, and is 50~150 **, and proton conducting membrane can be preferably obtained by carrying out vacuum drying under decompression of 500mmHg ~ 0.1mmHg for 0.5 to 24 hours for 10 to 180 minutes.

[0073]

10~100 micrometers of the dry membrane thickness of proton conducting membrane obtained by a method of this invention is usually 20~80 micrometers preferably.

[0074]

In proton conducting membrane of this invention, endurance as proton conducting membrane can be raised more by an antiaging agent and making a with a molecular weights of 500 or more hindered phenol system compound contain preferably, and containing an antiaging agent.

[0075]

As a with a molecular weights of 500 or more which can be used by this invention hindered phenol system compound, A triethylene glycol screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) pro-ONETO] (trade name: IRGANOX 245), 1,6-hexane *****-*** [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (trade name: IRGANOX 259), 2,4-bis-(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylanilino)-3,5-triazine (trade name: IRGANOX 565), Pentaerythritol tetrakis [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (trade name: IRGANOX 1010), A 2,2-thio-diethylenescrew [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (trade name: IRGANOX 1035), Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate (trade name: IRGANOX1076), N,N-hexa methylenebis (3,5-di-t-butyl 4-hydroxy-hydronalium thinner MAMIDO) (trade name: IRGAONOX 1098), 1,3,5-trimethyl 2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene (trade

name: IRGANOX 1330), Tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurate (trade name: IRGANOX 3114) and 3,9-screw [2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy] A-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecane (trade name: Sumilizer GA-80) etc. can be mentioned.

[0076]

As for a with a molecular weights of 500 or more hindered phenol system compound, in this invention, it is preferred to use it in quantity of 0.01 to 10 weight section to polymer 100 weight section which has a sulfonic group.

[0077]

Proton conducting membrane of this invention is available on a conduction film of proton conductivity available to an electrolyte for primary batteries, an electrolyte for rechargeable batteries, a solid polymer electrolyte for fuel cells, a display device, a various sensor, a signal transduction medium, a solid capacitor, an ion-exchange membrane, etc., for example.

[0078]

[Example]

Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0079]

In the example, it asked for sulfonic acid equivalent weight, proton conductivity, hot water resistance (rate of a weight change of a film), and the weight retention in the Fenton examination as follows.

[0080]

1. Sulfonic acid equivalent

It washes until the water washing of a polymer which has the obtained sulfonic group becomes neutrality. Except for the acid which remains free, it fully rinsed, weighing of the specified quantity was carried out after desiccation, phenolphthalein which dissolved in the partially aromatic solvent of THF/water was used as the indicator, it titrated using the reference solution of NaOH, and the sulfonic acid equivalent was calculated from the point of neutralization.

[0081]

2. Measurement of proton conductivity

Alternating current resistance pressed the platinum wire ($f=0.5$ mm) against the surface of the proton-conducting-membrane sample of the shape of a strip of paper of 5-mm width, held the sample in the constant temperature and humidity device, and asked for it from the alternating-current-impedance measurement between platinum wires. That is, the impedance in 10 kHz of exchange was measured under 85 ** and the environment of 90% of relative humidity. JW241 by Yamato Scientific Co., Ltd. was used for the constant temperature and humidity device, using the chemical impedance measurement system made from NF Circuit design Block as a measure resistance device. Five platinum wires were pressed against a 5-mm interval, changed the conductor spacing to 5-20 mm, and measured alternating current resistance. From a conductor spacing and the inclination of resistance, membranous specific resistance was computed, alternating current impedance was computed from the reciprocal of specific resistance, and this impedance to proton conductivity was computed.

[0082]

Inclination between specific resistance $R(\text{ohm}\cdot\text{cm}) = 0.5(\text{cm}) \times \text{thickness}(\text{cm}) \times \text{resistance levels}(\text{ohm}/\text{cm})$

3. Hot water resistance

The proton-conducting-membrane sample of film state was dipped in ion exchange water, and the weight retention of the film before and behind 48-hour immersion was computed with the following expression at 95 **. The bone dry of the film was carried out by vacuum drying, and it found weight.

[0083]

Film weight $\times 100$ before the film weight / hot-water-resistance examination after the weight retention (%) = hot-water-resistance examination in a hot-water-resistance examination

4. Fenton examination

98

The Fenton's reagent was prepared so that the concentration of iron ion might be set to 20 ppm to 3% of the weight of hydrogen peroxide in ferrous sulfate and 7 hydrate. Extracted a 200-g Fenton's reagent in the 250-cc solution made from polyethylene, a 40 ** constant temperature bath was made to immerse after [after throwing in the proton conducting membrane cut to 3 cm x 4 cm, and thickness =55micrometer] sealing, and the Fenton examination was done for 30 hours.

[0084]

The weight retention after a 30-hour Fenton examination was computed with the following expression. The bone dry of the film was carried out by vacuum drying, and it found weight.

[0085]

Film weight x100 before the film weight / Fenton examination after the weight retention (%) =
Fenton examination in the Fenton examination

The proton conducting membrane used for the above-mentioned physical-properties measurement was prepared as follows. Sulfonation polymer made it dissolve in a meltable solvent so that the amount of solid content of sulfonation polymer may be about 10 % of the weight. Predrying of this polymer varnish was carried out after applying on a glass substrate for 1 hour using oven using the doctor blade at 75 **, and the coat was removed from the glass substrate. 150 ** of films were further dried after fixing on an aluminum board for 1 hour using oven on the heat-resistant tape. Subsequently, in order to remove thoroughly the solvent which remains in a coat, you made it immersed at 25 ** for 2 hours into about 1000-times the amount ion exchange water of coat weight. After settling the obtained film under 25 ** and the environment of 50% of relative humidity for 12 hours and carrying out conditioning, various-physical-properties measurement was carried out.

[0086]

[Example 1]

17.4 g (40mmol) of 2,5-dichloro-4'-(4-phenoxy) phenoxybenzophenone, 23.6 g (40mmol) of compounds (number average molecular weight 589) expressed with following general formula ($y-1$)'. The iodine sodium 1.56g (10.4mmol), 8.39 g (32mmol) of triphenyl phosphine, The dry nitrogen purge of the zinc 12.6g (192mmol) and 1.57 g (24mmol) of the bis(triphenylphosphine)nickel dichloride was taken and carried out to the flask.

[0087]

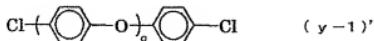
100 ml of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was added, and it heated at 70 **, and agitated for 3 hours, and the polymerization reaction was performed. reaction mixture --- methanol: --- it flowed into 3,000 ml of mixed liquor of concentrated hydrochloric acid (volume ratio 9:1), and coagulation precipitate of the output was carried out. Vacuum drying of the sediment was carried out after washing with filtration and methanol, and 35 g (95%) of base polymer was obtained. The number average molecular weight of the polymer for which it asked by GPC was 29,400, and weight average molecular weight was 60,500. It was presumed that the base polymer obtained here has the structure expressed with a formula (3). In formula (3) - (5), a, b, and c are two or more numbers.

[0088]

Concentration 98.5wt% of concentrated sulfuric acid [200 ml of] was added to 20 g of obtained base polymer, and it agitated at 60 ** for 5 hours. Water was filled with reaction mixture and polymer was settled. After repeating washing of polymer until pH of wash water was set to five, this polymer was dried and 39 g (94%) of sulfonation polymer was obtained.

[0089]

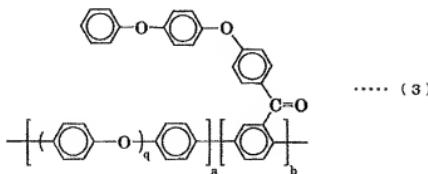
[Formula 18]



[0090]

99

[Formula 19]

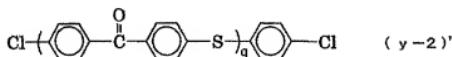


[Example 2]

In Example 1, instead of the compound expressed with general formula (y-1)', 26.8 g (16mmol) of compounds (number average molecular weight 1,675) expressed with following general formula (y-2)' are used. Base polymer was manufactured like Example 1 except having used 27.9 g (64mmol) of 2,5-dichloro-4'-(4-phenoxy) phenoxybenzophenone. It was presumed that the base polymer obtained here has the structure expressed with a formula (4). Subsequently, when the obtained base polymer was sulfonated, 55 g (93%) of sulfonation polymer of the number average molecular weight 35,100 of the polymer for which it asked by GPC, and the weight average molecular weight 103,200 was obtained.

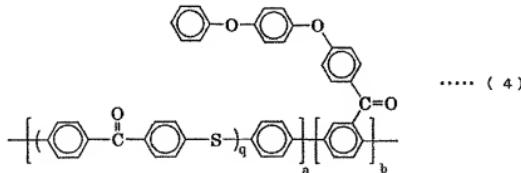
[0091]

[Formula 20]



[0092]

[Formula 21]



[Example 3]

29.6 g (68mmol) of 2,5-dichloro-4'-(4-phenoxy) phenoxybenzophenone, 9.2 g (9.6mmol) of compounds (number average molecular weight 960) expressed with following general formula (y-3)', 26.9 g (2.4mmol) of compounds (number average weight 11,200) expressed with following general formula (z-1)'. The iodine sodium 1.56g (10.4mmol), 8.39 g (32mmol) of triphenyl phosphine, The dry nitrogen purge of the zinc 12.6g (192mmol) and 1.57 g (24mmol) of the bis (triphenylphosphine)nickel dichloride was taken and carried out to the flask. 100 ml of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was added, and it heated at 70 **, and agitated for 3 hours, and the polymerization reaction was performed. reaction mixture — methanol: — it flowed into 3,000 ml of mixed liquor of concentrated hydrochloric acid (volume ratio 9:1), and coagulation precipitate

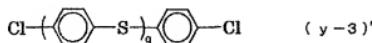
of the output was carried out. Vacuum drying of the sediment was carried out after washing with filtration and methanol, and 35 g (95%) of base polymer was obtained. It was presumed that the base polymer obtained here has the structure expressed with a formula (5). The number average molecular weight of the polymer for which it asked by GPC was 45,000, and weight average molecular weight was 133,700.

[0093]

Concentration 98.5wt% of concentrated sulfuric acid [200 ml of] was added to 20 g of obtained base polymer, and it agitated at 60 ** for 5 hours. Water was filled with reaction mixture and polymer was settled. Washing of polymer was repeated until pH of wash water was set to five. Then, the obtained polymer was dried and 60 g (96%) of sulfonation polymer was obtained.

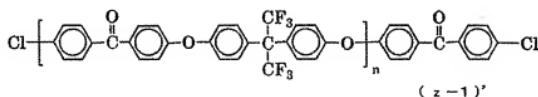
[0094]

[Formula 22]



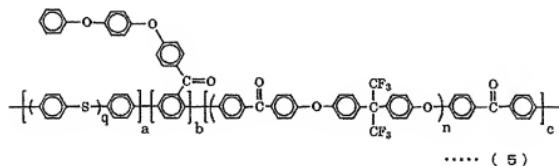
[0095]

[Formula 23]



[0096]

[Formula 24]



The characteristic of the sulfonation polymer obtained in Examples 1-3, respectively is shown in Table 1.

[0097]

[Table 1]

評価項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3
スルホン酸基の当量	meq/g	1.5	1.6	1.8
プロトン伝導度	S/cm	0.083	0.092	0.094
耐熱水性	重量保持率, %	45	52	60
フェントン試薬耐性	重量保持率, %	10	8	12

[0098]

[Effect of the Invention]

According to this invention, it is possible to provide the polymer which has a sulfonic group usable as an object for solid polyelectrolyte membrane excellent in hot water resistance and radical tolerance (endurance). And the proton conducting membrane which consists of a polymer electrolyte of this invention can be conveniently used as proton conducting membrane for high durability fuel cells.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-285118

(P2004-285118A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int.Cl.⁷
C08G 85/00
C08J 5/20
C25B 13/08
H01B 1/06
// **H01M 8/02**

F I
C08G 85/00
C08J 5/20 CEZ
C25B 13/08 301
H01B 1/06 A
H01M 8/02 P

テーマコード(参考)

4FO71

4JO31

5G301

5HO26

審査請求有 請求項の数 4 O.L. (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号
(22) 出願日

特願2003-76194 (P2003-76194)
平成15年3月19日 (2003.3.19)

(71) 出願人	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(74) 代理人	100090398 弁理士 大瀬 美千栄
(74) 代理人	100090387 弁理士 布施 行夫
(74) 代理人	100090479 弁理士 井上 一
(72) 発明者	金岡 長之 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

最終頁に続く

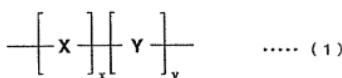
(54) 【発明の名称】高分子電解質およびプロトン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】耐熱水性、ラジカル耐性(耐久性)が改良されたスルホン酸基を有する重合体、該重合体からなる固体高分子電解質、および該電解質からなるプロトン伝導膜を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で表される重合体のスルホン化物からなる、高分子電解質

【化1】



10

(式中、XとYはランダム、交互またはブロック状に結合し、xおよびyはそれぞれ2以上の数を示す。)

【選択図】 なし

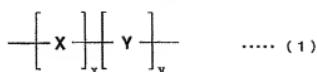
64

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

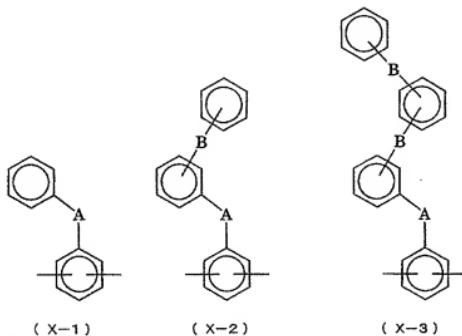
下記一般式(1)で表される重合体のスルホン化物からなる、高分子電解質。

【化 1】



〔式中、Xは下記式(X-1)、(X-2)および(X-3)から選ばれる少なくとも1つ以上の構造であり、Yは下記式(Y-1)、(Y-2)および(Y-3)から選ばれる少なくとも1つの構造であり、XとYはランダム、交互またはブロック状に結合し、xおよびyはそれぞれ2以上の数を示す。〕

【化 2】



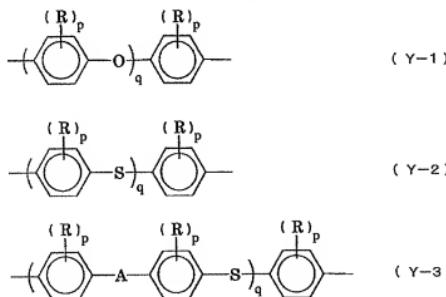
10

20

30

〔式中、Aは電子吸引性基であり、Bは電子供与性基である。〕

【化 3】



40

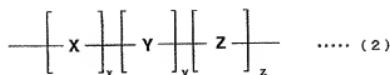
〔式中、Aは電子吸引性基であり、Rは水素原子または炭化水素基であり、pは0~4の整数であり、qは0~1000である。〕

【請求項 2】

50

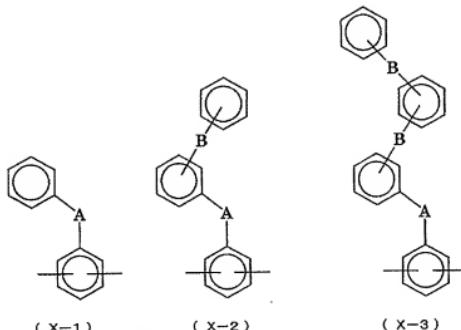
下記一般式(2)で表される重合体のスルホン化物からなる、高分子電解質。

【化4】



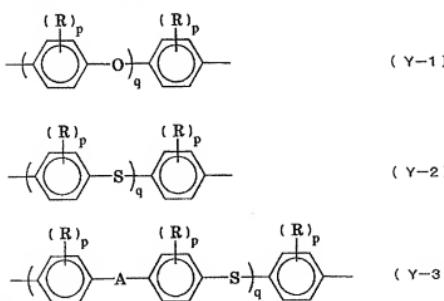
(式中、Xは下記式(X-1)、(X-2)および(X-3)から選ばれる少なくとも1つの構造であり、Yは下記式(Y-1)、(Y-2)および(Y-3)から選ばれる少なくとも1つの構造であり、Zは下記式(Z-1)および(Z-2)から選ばれる少なくとも1つの構造であり、X、YおよびZはランダム、交互またはブロック状に結合し、x、yおよびzはそれぞれ2以上の数を示す。)

【化5】



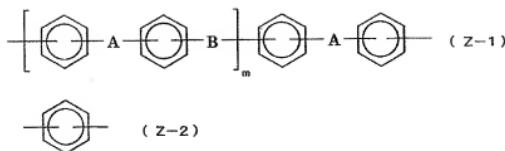
(式中、Aは電子吸引性基であり、Bは電子供与性基である。)

【化6】



(式中、Aは電子吸引性基であり、Rは水素原子または炭化水素基であり、pは0~4の整数であり、qは0~1000である。)

【化 7】



〔式中、Aは電子吸引性基であり、Bは電子供与性基であり、mは0～200の数である 10
。〕

【請求項 3】

請求項1または2において、

スルホン酸基を0.5～3.0 meq/g 含有する、高分子電解質。

【請求項 4】

請求項1ないし3のいずれかに記載の高分子電解質からなる、プロトン伝導膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池、水の電気分解、食塩の電気分解、湿度センサー、ガスセンサー等に用いられる耐酸化性、耐熱性等に優れたスルホン酸基を有する重合体からなる固体高分子電解質、ならびに該電解質からなるプロトン伝導膜に関する。 20

【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基やカルボン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオンまたは陰イオンを選択的に透過する性質を有したりしていることから、高分子電解質型燃料電池や水電解セルにおける高分子電解質膜として利用される。

【0003】

高分子電解質型燃料電池は、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一対の電極を設け、純水素あるいは改質水素ガスを燃料ガスとして一方の電極（燃料極）へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として異なる電極（空気極）へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより燃料電池反応の逆反応が起こり水素と酸素を製造するものである。 30

【0004】

しかしながら、実際の燃料電池や水電解ではこれらの主反応の他に副反応が起こる。その代表的なものが過酸化水素 (H_2O_2) の生成であり、この過酸化水素に起因するラジカル種が固体高分子電解質膜を劣化させる原因となっている。

【0005】

従来固体高分子電解質膜としては、NAFION（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成工業（株）製）、フレミオン（登録商標、旭硝子社製）の商品名で市販されているバーフルオロスルホン酸系膜がその化学安定性の点から用いられてきた。 40

【0006】

しかしながら、これらバーフルオロスルホン酸系電解質膜は、製造が困難であるため、非常に高価であるという問題点があるため、特殊用途への応用に限られ、自動車用、家庭用燃料電池等の民生用用途への適用上の大きな障害となっている。また、分子内に大量のフッ素原子を有しているため、使用後の廃棄処理についても環境上の大きな問題点を抱えている。

【0007】

50

そこで、フッ素原子を含まないより安価な固体高分子電解質膜としてポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィドの主鎖芳香環をスルホン化したポリマーが提案されている。しかしながらこれら主鎖芳香環がスルホン化されたポリマーは吸水性が大きく、耐熱水性に劣ると共に、発電耐久性の尺度とされるフェントン耐性（ラジカル耐性）に劣るという問題点を有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来検討されてきた芳香族炭化水素系電解質膜の問題点を解決し、耐熱水性、ラジカル耐性（耐久性）が改良された、スルホン酸基を有する重合体からなる固体高分子電解質、および該電解質からなるプロトン伝導膜を提供することにある。

10

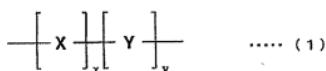
【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、第一に、下記一般式（1）で表される重合体のスルホン化物からなる高分子電解質を提供する。

【0010】

【化8】

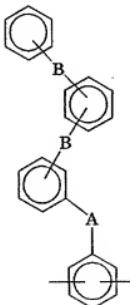


20

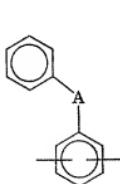
〔式中、Xは下記式（X-1）、（X-2）および（X-3）から選ばれる少なくとも1つの構造であり、Yは下記式（Y-1）、（Y-2）および（Y-3）から選ばれる少なくとも1つの構造であり、XとYはランダム、交互またはブロック状に結合し、xおよびyはそれぞれ2以上の数を示す。〕

【0011】

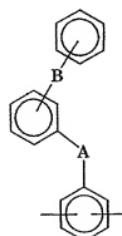
【化9】



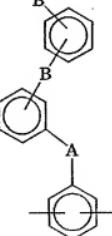
30



(X-1)



(X-2)



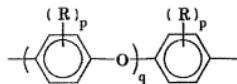
(X-3)

40

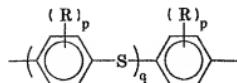
〔式中、Aは電子吸引性基であり、Bは電子供与性基である。〕

【0012】

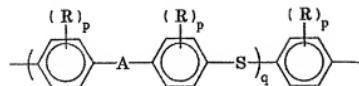
【化10】



(Y-1)



(Y-2)



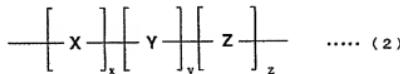
(Y-3)

[式中、Aは電子吸引性基であり、Rは水素原子または炭化水素基であり、pは0～4の整数であり、qは0～1000である。]

本発明は、第二に、下記一般式(2)で表される重合体のスルホン化物からなる高分子電解質を提供する。

【0013】

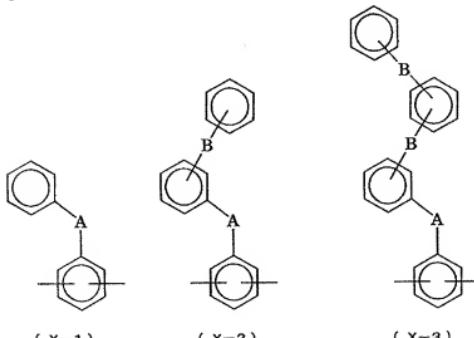
【化11】



[式中、Xは下記式(X-1)、(X-2)および(X-3)から選ばれる少なくとも1つの構造であり、Yは下記式(Y-1)、(Y-2)および(Y-3)から選ばれる少なくとも1つの構造であり、Zは下記式(Z-1)および(Z-2)から選ばれる少なくとも1つの構造であり、X、YおよびZはランダム、交互またはブロック状に結合し、x、yおよびzはそれぞれ2以上の数を示す。]

【0014】

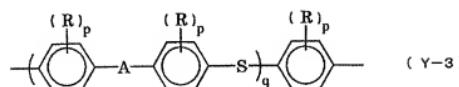
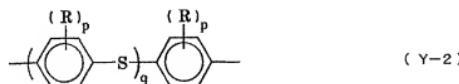
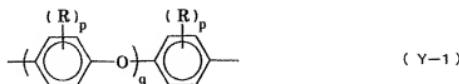
【化12】



〔式中、Aは電子吸引性基であり、Bは電子供与性基である。〕

【0015】

【化13】

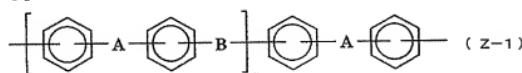


〔式中、Aは電子吸引性基であり、Rは水素原子または炭化水素基であり、pは0~4の整数であり、qは0~1000である。〕

10

【0016】

【化14】



20

〔式中、Aは電子吸引性基であり、Bは電子供与性基であり、mは0~200の数である。〕

30

ここで、本発明の高分子電解質は、スルホン酸基を0.5~3.0 meq/g 含有することができる。

【0017】

本発明は、第三に、前記高分子電解質からなるプロトン伝導膜を提供する。

【0018】

【発明の実施の形態】

【重合体】

まず、本発明の高分子電解質を構成する重合体について説明する。

40

【0019】

本発明の高分子電解質は、前記一般式(1)で表される重合体のスルホン化物からなる。前記一般式(1)において、Xは前記式(X-1)、(X-2)および(X-3)から選ばれる少なくとも1つの構造であり、Yは下記式(Y-1)、(Y-2)および(Y-3)から選ばれる少なくとも1つの構造である。

【0020】

また、本発明の高分子電解質は、前記一般式(2)で表される重合体のスルホン化物からなる。前記一般式(2)において、Xは前記式(X-1)、(X-2)および(X-3)から選ばれる少なくとも1つの構造であり、Yは下記式(Y-1)、(Y-2)および(Y-3)から選ばれる少なくとも1つの構造であり、Zは前記式(Z-1)および(Z-

50

2) から選ばれる少なくとも1つの構造である。

【0021】

前記一般式(1)および(2)において、X、YおよびZはランダム、交互またはブロック状に結合し、x、yおよびzはそれぞれ2以上の数を示す。

【0022】

また、上記一般式(1)および一般式(2)の(X-1)、(X-2)、(X-3)および(Y-3)ならびに上記一般式(2)の(Z-1)において、Aの電子吸引性基としては、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₃)_p-（ここで、pは1～10の整数である）、-C(CF₃)₂-などが挙げられる。

【0023】

さらに、上記一般式(1)および一般式(2)の(X-1)、(X-2)および(X-3)ならびに上記一般式(2)の(Z-1)において、Bの電子供与性基としては、-(CH₂)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-S-などが挙げられる。

【0024】

また、一般式(1)および(2)の(Y-1)、(Y-2)および(Y-3)において、Rの炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基またはアルキニル基が挙げられ、pは0～4の整数であり、qは0～1000である。ここで、Rで示される炭化水素基はフッ素化されていてもよく、例えば、トリフルオロメチル基、ベンタフルオロメチル基などのパーフルオロアルキル基であってもよい。

10

【0025】

さらに、一般式(2)の(Z-1)において、mは0～200の数である。

【0026】

なお、本発明において、電子吸引性基とは、ハメット(Hammitt)置換基常数がフェニル基のm位の場合、0.06以上、p位の場合、0.01以上の値となる基をいう。

【0027】

前記一般式(1)または(2)で表される重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、通常1～100万である。

【0028】

本発明の高分子電解質は、スルホン化剤を用いて、前記一般式(1)および(2)で表される重合体をスルホン化して得られるものである。なお、スルホン化剤およびスルホン化の方法については後述する。

30

【0029】

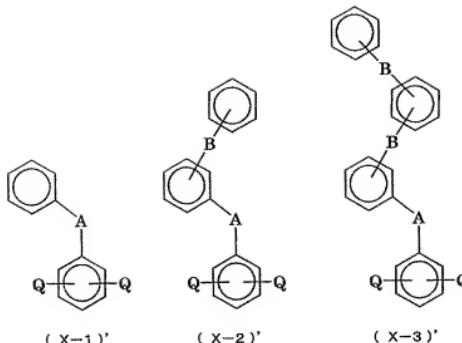
【重合体の製造方法】

一般式(1)で表される重合体は、下記一般式(X-1)'、(X-2)'および(X-3)'から選ばれる少なくとも1つのモノマー（以下、「モノマーX」という）と、下記一般式(Y-1)'、(Y-2)'および(Y-3)'から選ばれる少なくとも1つのモノマー（以下、「モノマーY」という）とを重合することにより得られる。

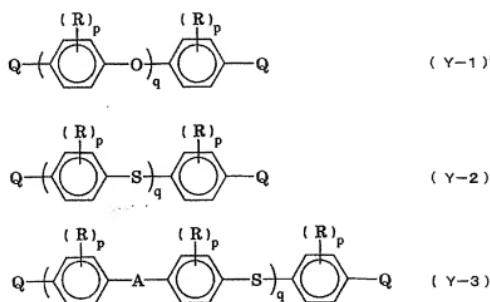
【0030】

【化15】

40

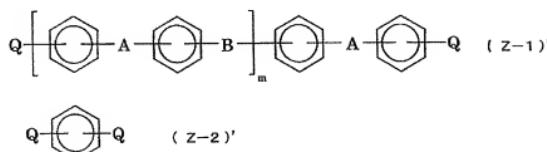


【0031】
【化16】



また、一般式(2)で表される重合体は、モノマーXと、モノマーYと、(Z-1)'および(Z-2)'から選ばれる少なくとも1つのモノマー(以下、「モノマーZ」という)とを重合することにより得られる。

【0032】
【化17】



上記各一般式(X-1)'～(Z-2)'において、Qは、フッ素原子を除くハロゲン原子または-O-SO₂D(ここで、Dはアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す。)で表される基を示す。

【0033】

ここで、Dが示すアルキル基としてはメチル基、エチル基などが挙げられ、フッ素置換アルキル基としてはトリフルオロメチル基などが挙げられ、アリール基としてはフェニル基、p-トril基などが挙げられる。

【0034】

また、上記式(X-1)'～(X-3)'および(Z-1)'において、AおよびBは、(X-1)'～(X-3)'および(Z-1)'における定義の通りである。さらに、(Y-1)'～(Y-3)'において、AおよびRは、(Y-1)'～(Y-3)'における定義の通りである。

10

【0035】

一般式(1)で表される重合体および一般式(2)で表される重合体は、上記モノマーを触媒の存在下に反応させるが、使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、(i)遷移金属塩および配位子となる化合物(以下、「配位子成分」という。)、または配位子が配位された遷移金属錯体(銅塩を含む)、ならびに(i)遷元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。

【0036】

ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物；塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物；塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物；塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これら20のうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

20

【0037】

また、配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビペリジン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられる。これらのうち、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビペリジンが好ましい。上記配位子成分である化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0038】

さらに、配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2, 2'-ビペリジン)、臭化ニッケル(2, 2'-ビペリジン)、ヨウ化ニッケル(2, 2'-ビペリジン)、硝酸ニッケル(2, 2'-ビペリジン)、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられる。これらのうち、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2, 2'-ビペリジン)が好ましい。

30

【0039】

上記触媒系に使用することができる(i)遷元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどが挙げられる。これらのうち、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの遷元剤は、有機酸などの酸に接觸させることにより、より活性化して用いることができる。

40

【0040】

また、上記触媒系において使用することができる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物；フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられる。これらのうち、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

50

【0041】

各成分の使用割合は、遷移金属塩または遷移金属錯体が、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルである。0.001モル未満では、重合反応が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。

【0042】

触媒系において、遷移金属塩および配位子成分を用いる場合、この配位子成分の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となることがあり、一方、100モルを超えると、分子量が低下することがある。

10

【0043】

また、選元剤の使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、重合が十分進行しないことがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。

【0044】

さらに、「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であることがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。

20

【0045】

使用することのできる重合溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、シクロヘキサンノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ビロリドン、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクタムなどが挙げられる。これらのうち、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ビロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。

【0046】

重合溶媒中における上記モノマーの総計の濃度は、通常、1～90重量%、好ましくは5～40重量%である。

30

【0047】

また、重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは50～120℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。

【0048】

このようにして、モノマー-X 5～95モル%と、モノマー-Y 5～95モル%（モノマー-Xとモノマー-Yの合計を100モル%とする）とを重合させることにより、一般式（1）で表される重合体が得られる。また、モノマー-X 5～95モル%と、モノマー-Y 5～90モル%と、モノマー-Z 0.1～90モル%（モノマー-X、モノマー-Yおよびモノマー-Zの合計を100モル%とする）とを重合させることにより、一般式（2）で表される重合体（2）が得られる。

40

【0049】

次に、本発明のプロトン伝導膜に用いられる、スルホン酸基を有する重合体は、スルホン化剤を用い、常法により一般式（1）で表される重合体または一般式（2）で表される重合体にスルホン酸基を導入することにより得ることができる。

【0050】

本発明において、重合体が「スルホン化」される、ならびに重合体に「スルホン酸基が導入」されるとは、重合体の芳香環が、例えば、 $-SO_3H$ 、 $-(CH_2)-SO_3H$ 、 $-(CF_3)_n-SO_3H$ などの基で置換されることをいう。

【0051】

スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記一般式（1）で表される重合体または一般式（2）で表される重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜

50

硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる〔Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, pp. 2490~2492 (1993)〕。

【0052】

すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記一般式(1)で表される重合体または一般式(2)で表される重合体を、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハログエン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、-50~200℃、好ましくは-10~100℃である。また、反応時間は、通常、0.5~1,000時間、好ましくは1~200時間である。

【0053】

このようにして得られる、スルホン酸基を有する重合体中のスルホン酸基量は、0.5~3.0 meq/g、好ましくは0.8~2.8 meq/gである。0.5 meq/g未満では、プロトン伝導性が上がりず、一方3.0 meq/gを超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。

10

20

【0054】

上記のスルホン酸基量は、各モノマーの種類、組合せを変えることにより、容易に調整することができる。

【0055】

本発明のスルホン酸基を有する重合体の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、1,030~1,045 cm⁻¹、1,160~1,190 cm⁻¹のS=O吸収、1,130~1,250 cm⁻¹のC-O-C吸収、1,640~1,660 cm⁻¹のC=O吸収などにより確認でき、これらの組成比は、スルホン酸の中和滴定や、元素分析により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)により、6.8~8.0 ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

30

【0056】

【高分子電解質】
本発明の固体高分子電解質は、上記一般式(1)で表される重合体および一般式(2)で表される重合体をスルホン化した重合体(以下、「スルホン酸基を有する重合体」という)からなる。また、本発明のプロトン伝導膜は、前記高分子電解質からなる。スルホン酸基を有する重合体からプロトン伝導膜を調製する際には、上記スルホン酸基を有する重合体以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用してもよい。

40

【0057】

【プロトン伝導膜】
本発明のプロトン伝導膜は、例えスルホン酸基を有する重合体を、溶剤に溶解して溶液とした後、キャスティングにより、基体上に流延し、フィルム状に成形するキャスティング法を用いて、フィルム状に成形することにより製造することができる。ここで、上記基体としては、通常の溶液キャスティング法に用いられる基体であれば特に限定されず、例えばプラスチック製、金属製などの基体が用いられ、好ましくは、例えポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどの熱可塑性樹脂からなる基体が用いられる。

【0058】

スルホン酸基を有する重合体を溶解する溶媒としては、例えN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、塩

50

化メチレン、クロロホルム、テトラヒドロフラン（THF）などの極性溶剤が挙げられる。溶剤は、1種単独あるいは2種以上を併用することができる。

【0059】

またスルホン酸基を有する重合体を溶解させる溶媒として上記極性溶剤とアルコールとの混合物も用いることができる。アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、ブロビルアルコール、iso-ブロビルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどが挙げられ、特にメタノールが幅広い組成範囲で溶液粘度を下げる効果があり好ましい。アルコールは、1種単独あるいは2種以上を併用することができる。

【0060】

溶媒として上記極性溶剤とアルコールとの混合物を用いる場合には、極性溶剤が9.5～25重量%、好ましくは9.0～25重量%、アルコールが5～7.5重量%、好ましくは1.0～7.5重量%（但し、合計は100重量%）の組成の混合物が用いられる。アルコールの量が上記範囲内にあると、溶液粘度を下げる効果に優れる。

10

【0061】

スルホン酸基を有する重合体を溶解させた溶液のポリマー濃度は、スルホン酸基を有する重合体の分子量にもよるが、通常、5～40重量%、好ましくは7～25重量%である。5重量%未満では、厚膜化し難く、また、ピンホールが生成しやすい。一方、40重量%を超えると、溶液粘度が高すぎてフィルム化し難く、また、表面平滑性に欠けることがある。

20

【0062】

なお、溶液粘度は、スルホン酸基を有する重合体の分子量や、ポリマー濃度にもよるが、通常、2,000～100,000mPa・s、好ましくは3,000～50,000mPa・sである。2,000mPa・s未満では、成膜中の溶液の滯留性が悪く、基体から流れてしまうことがある。一方、100,000mPa・sを超えると、粘度が高過ぎて、ダイから押しだしができず、流延法によるフィルム化が困難となることがある。

【0063】

上記のようにして成膜した後、得られた未乾燥フィルムを水に浸漬することにより、未乾燥フィルム中の有機溶剤を水と置換することができ、得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量を低減することができる。

30

【0064】

なお、成膜後、未乾燥フィルムを水に浸漬する前に、未乾燥フィルムを予備乾燥してもよい。予備乾燥は、未乾燥フィルムを通常50～150℃の温度で、0.1～10時間保持することにより行われる。

【0065】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際は、枚葉を水に浸漬するバッチ方式であっても良いし、通常得られる基板フィルム（例えば、PET）上に成膜された状態の積層フィルムのまま、または基板から分離した膜を水に浸漬させて、巻き取っていく連続方法でも適用できる。

40

【0066】

バッチ方式の場合は、処理フィルムを枠にはめるなど的方式が処理されたフィルムの表面の皺形成が抑制されるので好都合である。

【0067】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際には、未乾燥フィルム1重量部に対し、水が10重量部以上、好ましくは30重量部以上の接触比となるようにすることがよい。得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量をできるだけ少なくするためにには、できるだけ大きな接触比を維持するのがよい。また、浸漬に使用する水を交換したり、オーバーフローさせたりして、常に水中の有機溶媒濃度を一定濃度以下に維持しておくことも、得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量の低減に有効である。プロトン伝導膜中に残存する有機溶媒量の面内分布を小さく抑えるためには、水中の有機溶媒濃度を攪拌等によって均質化させることは効果がある。

50

る。

[0068]

未乾燥フィルムを水に浸漬する際の水の温度は、好ましくは5～80℃の範囲である。高温ほど、有機溶媒と水との置換速度は速くなるが、フィルムの吸水量も大きくなるので、乾燥後に得られるプロトン伝導膜の表面状態が荒れる懸念がある。通常、置換速度と取り扱いやすさから10～60℃の温度範囲が好都合である。

[0069]

浸漬時間は、初期の残存溶媒量や接触比、処理温度にもよるが、通常10分～240時間の範囲である。好ましくは30分～100時間の範囲である。

10

[0070]

上記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後乾燥すると、残存溶媒量が低減されたプロトン伝導膜が得られるが、このようにして得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量は通常5重量%以下である。

[0071]

また、浸漬条件によっては、得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量を1重量%以下とすることができる。このような条件としては、例えば未乾燥フィルムと水との接触比を、未乾燥フィルム1重量部に対し、水が50重量部以上、浸漬する際の水の温度を10～60℃、浸漬時間を10分～10時間とする方法がある。

[0072]

上記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後、フィルムを30～100℃、好ましくは50～80℃で、10～180分、好ましくは15～60分乾燥し、次いで、50～150℃で、好ましくは500mM Hg～0、1mM Hgの減圧下、0.5～24時間、真空乾燥することにより、プロトン伝導膜を得ることができる。

20

[0073]

本発明の方法により得られるプロトン伝導膜は、その乾燥膜厚が、通常10～100μm、好ましくは20～80μmである。

[0074]

本発明のプロトン伝導膜中には老化防止剤、好ましくは分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物を含有させてもよく、老化防止剤を含有することでプロトン伝導膜としての耐久性をより向上させることができる。

30

[0075]

本発明で使用することのできる分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物としては、トリエチレングリコールビース【3-(3-((3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロオネート】(商品名: IRGANOX 245)、1, 6-ヘキサンジオールビース【3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】(商品名: IRGANOX 259)、2, 4-ビース-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-3, 5-トリアジン(商品名: IRGANOX 565)、ベンタエリスリトリルテトラキス【3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】(商品名: IRGANOX 1010)、2, 2-チオジエチレンビス【3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】(商品名: IRGANOX 1035)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】(商品名: IRGANOX 1076)、N, N-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド) (商品名: IRGAONOX 1098)、1, 3-5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(商品名: IRGANOX 1330)、トリマー(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1-イソシアヌレイト(商品名: IRGANOX 3114)、3, 9-ビス【2-(3-(3-((3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルチルエチル】-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン(商品名: Sumilizer GA-80)などを挙げ

40

ことができる。

【0076】

本発明において、分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物は、スルホン酸基を有する重合体100重量部に対して0.01~10重量部の量で使用することが好ましい。

【0077】

本発明のプロトン伝導膜は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサ、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の伝導膜に利用可能である。

【0078】

10

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0079】

実施例において、スルホン酸等量、プロトン伝導度、耐熱水性（フィルムの重量変化率）、フェントン試験における重量保持率は以下のようにして求めた。

【0080】

1. スルホン酸当量
得られたスルホン酸基を有する重合体の水洗水が中性になるまで洗浄し、フリーに残存している酸を除いて充分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF／水の混合溶剤に溶解したフェノールフタレンを指示薬とし、NaOHの標準液を用いて滴定を行い、中和点から、スルホン酸当量を求めた。

20

【0081】

2. プロトン伝導度の測定

交流抵抗は、5mm幅の短冊状のプロトン伝導膜試料の表面に、白金線（f = 0.5mm）を押して、恒温恒湿装置中に試料を保持し、白金線間の交流インピーダンス測定から求めた。すなわち、85°C、相対湿度90%の環境下で、交流10kHzにおけるインピーダンスを測定した。抵抗測定装置として、（株）N.F回路設計ブロック製のケミカルインピーダンス測定システムを用い、恒温恒湿装置には、（株）ヤマト科学製のJW241を使用した。白金線は、5mm間隔に5本押し当てて、線間距離を5~20mmに変化させ、交流抵抗を測定した。線間距離と抵抗の勾配から、膜の比抵抗を算出し、比抵抗の逆数から交流インピーダンスを算出し、このインピーダンスから、プロトン伝導度を算出した。

30

【0082】

$$\text{比抵抗 } R (\Omega \cdot \text{cm}) = 0.5 (\text{cm}) \times \text{膜厚} (\text{cm}) \times \text{抵抗線間勾配} (\Omega / \text{cm})$$

3. 耐熱水性

フィルム状のプロトン伝導膜試料をイオン交換水に浸し、95°Cで48時間浸漬前後のフィルムの重量保持率を下記の式により算出した。なお、フィルムは真空乾燥により絶対して重量を求めた。

40

【0083】

耐熱水性試験における重量保持率 (%) = 耐熱水性試験後のフィルム重量 / 耐熱水性試験前のフィルム重量 × 100

4. フェントン試験

3重量%の過酸化水素に硫酸鉄・七水和物を鉄イオンの濃度が20ppmになるようにフェントン試薬を調製した。250ccのポリエチレン製溶液に200gのフェントン試薬を採取し、3cm × 4cm、膜厚=55μmに切削したプロトン伝導膜を投入後、密栓後、40°Cの恒温水槽に浸漬させ、30時間フェントン試験を行った。

【0084】

50

30時間フェントン試験後の重量保持率は、下記の式により算出した。なお、フィルムは真空乾燥により絶対して重量を求めた。

【0085】

フェントン試験における重量保持率(%) = フェントン試験後のフィルム重量 / フェントン試験前のフィルム重量 × 100

また、上記物性測定に用いたプロトン伝導膜は、以下のようにして調製した。スルホン化ポリマーの固形分量が約10重量%となるように、スルホン化ポリマーが可溶な溶媒に溶解させた。このポリマーワニスを、ドクターブレードを用いてガラス基板上に塗布後、75°Cで1時間オープンを用い予備乾燥させ、塗膜をガラス基板から剥がした。フィルムを耐熱テープでアルミ板上に固定後、さらにオープンを用いて150°C、1時間乾燥させた。次いで、塗膜中に残存する溶媒を完全に除去するために、塗膜重量の約1000倍量のイオン交換水中に25°Cで2時間浸漬させた。得られたフィルムを25°C、相対湿度50%の環境下に12時間静置して状態調節した後、各種物性測定を実施した。

【0086】

【実施例1】

2,5-ジクロロロ-4'-（4-フェノキシ）フェノキシベンゾフェノン1.7.4g(4.0mmol)、下記一般式(y-1)'で表される化合物(数平均分子量589)2.3.6g(4.0mmol)、よう化ナトリウム1.56g(10.4mmol)、トリフェニルホスフィン8.39g(32mmol)、亜鉛12.6g(192mmol)、およびビス(トリフェニルfosfain)ニッケルジクロリド1.57g(24mmol)をラスコにとり、乾燥窒素置換した。

【0087】

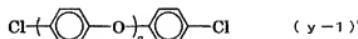
N-メチル-2-ビロリドン(NMP)100mlを加え、70°Cに加熱し、3時間攪拌し、重合反応を行った。反応液をメタノール：濃塩酸(容積比9:1)の混合液3.00mlに注ぎ、生成物を凝固沈殿させた。沈殿物を濾過、メタノールで洗浄後、真空乾燥して、ベースポリマー3.5g(9.5%)を得た。GPCで求めた重合体の数平均分子量は2.9.4.00、重畳平均分子量は6.0.5.00であった。ここで得られたベースポリマーは、式(3)で表される構造を有することが推定された。なお、式(3)～(5)において、a, b, cは2以上の数である。

【0088】

得られたベースポリマー2.0gに、濃度9.8.5wt%の濃硫酸2.00mlを加え、60°Cで5時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、ポリマーを沈殿させた。洗浄水のpHが5になるまでポリマーの洗浄を繰り返した後、このポリマーを乾燥させて、3.9g(9.4%)のスルホン化ポリマーを得た。

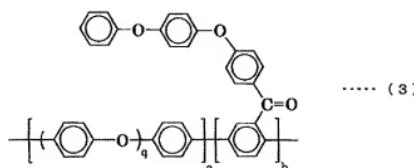
【0089】

【化18】



【0090】

【化19】

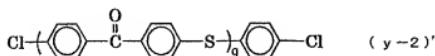


【実施例2】

実施例1において、一般式 $(y-1)'$ で表される化合物の代わりに、下記一般式 $(y-2)'$ で表される化合物(数平均分子量1,675)26.8g(16mmol)を使用し、2,5ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン27.9g(6.4mmol)を使用した以外は、実施例1と同様にしてベースポリマーを製造した。ここで得られたベースポリマーは、式(4)で表される構造を有することが推定された。次いで、得られたベースポリマーのスルホン化を行ったところ、GPCで求めた重合体の数平均分子量35,100、重量平均分子量103,200のスルホン化ポリマー-55g(9.3%)を得た。

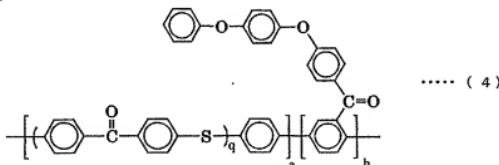
100911

[化 20]



(0 0 9 2)

〔化 2 1〕



「地政處」

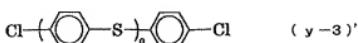
2, 5-ジクロロ-4'--(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン 29.6 g (6.8 mmol)、下記一般式 (y-3') で表される化合物 (数平均分子量 960) 9.2 g (9.6 mmol)、下記一般式 (z-1') で表される化合物 (数平均分子量 11,200) 26.9 g (2.4 mmol)、よう化ナトリウム 1.56 g (10.4 mmol)、トリフェニルホスフィン 8.39 g (32 mmol)、亜鉛 12.6 g (19.2 mmol)、およびビス(トリフェニルオフオスフィン)ニッケルジクロリド 1.57 g (2.4 mmol) をフラスコにとり、乾燥窒素置換した。N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 1000 ml を加え、70℃に加熱し、3時間攪拌し、重合反応を行った。反応液をメタノール：濃塩酸 (容積比 9:1) の混合液 3,000 ml に注ぎ、生成物を凝固沈殿させた。沈殿物を濾過、メタノールで洗浄後、真空乾燥し、ベースポリマー 35 g (9.5%)を得た。ここで得られたベースポリマーは、式 (5) で表される構造を有することが推定された。GPC で求めた重合体の数平均分子量は 45,000、重量平均分子量は 13,370 であった。

(0093)

得られたベースポリマー 2.0 g に、濃度 9.8.5 w t % の濃硫酸 200 ml を加え、60 °C で 5 時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、ポリマーを沈殿させた。洗浄水の pH が 5 になるまでポリマーの洗浄を繰り返した。その後、得られたポリマーを乾燥して、6.0 g (9.6 %) のスルボン化ポリマーを得た。

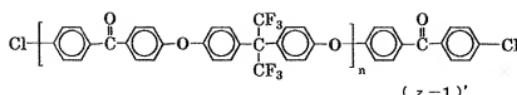
[0094]

【化 2.2】



【0095】

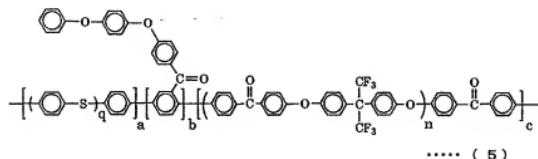
【化23】



【0096】

【化24】

10



実施例1～3でそれぞれ得られたスルホン化ポリマーの特性を表1に示す。

20

【0097】

【表1】

評価項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3
スルホン酸基の当量	meq/g	1.5	1.6	1.8
プロトン伝導度	S/cm	0.083	0.092	0.094
耐熱水性	重量保持率, %	45	52	60
フェントン試薬耐性	重量保持率, %	10	8	12

【0098】

30

【発明の効果】

本発明によれば、耐熱水性、ラジカル耐性（耐久性）に優れた固体高分子電解質膜用として使用可能なスルホン酸基を有する重合体を提供することが可能である。そして、本発明の高分子電解質からなるプロトン伝導膜は、高耐久性の燃料電池用のプロトン伝導膜として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.C1.⁷

H O I M 8/10
C O 8 L 87:00

F I

H O I M 8/10
C O 8 L 87:00

テーマコード(参考)

(72)発明者 井口 勝

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 满田 直樹

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 相馬 浩

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 大月 敏敬

東京都中央区銀座二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

F ターム(参考) 4F071 AA51X AA62X AA69X AA78 AH15 FA01 FA05 FB01 FC01

4J031 BA10 BA29 BB01 BB02 BB04 BC15 BD08

5G301 CD01 CE01

5H026 AA06 CX05 EE18 HH05